

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
24. Juni 2004 (24.06.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/052960 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C08G 69/48,
C08H 1/00, C04B 24/28

PLANK, Johann [DE/DE]; Gräfin-Adelheid-Strasse 9,
83308 Trostberg (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/014088

(74) Anwalt: WEICKMANN & WEICKMANN; Postfach
860 820, 81635 München (DE).

(22) Internationales Anmeldedatum:
11. Dezember 2003 (11.12.2003)

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): AU, CA, NO, US.

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): europäisches Patent (AT,
BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR,
HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
102 57 701.3 11. Dezember 2002 (11.12.2002) DE
103 14 354.8 31. März 2003 (31.03.2003) DE

Veröffentlicht:
— mit internationalem Recherchenbericht
— mit geänderten Ansprüchen

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): DEGUSSA CONSTRUCTION POLYMERS
GMBH [DE/DE]; Dr.-Albert-Frank-Str. 32, 83308 Trost-
berg (DE).

Veröffentlichungsdatum der geänderten Ansprüche:
5. August 2004

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): SPINDLER, Chris-
tian [DE/DE]; Marienplatz 25, 83512 Wasserburg (DE).

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: POLYAMIDE-BASED WATER-SOLUBLE BIODEGRADABLE COPOLYMERS AND THE USE THEREOF

(54) Bezeichnung: WASSERLÖSLICHE, BIOLOGISCH ABBAUBARE COPOLYMERE AUF POLYAMIDBASIS UND DEREN
VERWENDUNG

(57) Abstract: The invention relates to polyamide-based water-soluble biodegradable copolymers and containing at least one graft lateral chain consisting of aldehydes and sulphurous acids and the salts thereof and eventually of at least one of the following compounds: ketones, aromatic alcohols, (derivatives of) urea and amino-s-triazines. Used polyamide-type compounds are preferably embodied in the form of natural polyamides like caseins, gelatines, collagens, bone glue, serum albumins, and soybean proteins or the degradable products thereof, and synthetic polyamides such as aspartic acids or copolymers of aspartic and glutamic acids. The inventive copolymers are, in particular produced by graft polymerisation at a temperature ranging from 10 °C to 250 °C, preferably in the presence of a solvent like water, and by heat drying. Said copolymers are in particular used in the form of a solvent or a water-retaining agent for inorganic binders and pigments. Said copolymers are especially characterised in that they slightly delay setting when associated with hydraulic binding matters.

(57) Zusammenfassung: Beschrieben werden wasserlösliche, biologisch abbaubare Copolymere auf Polyamidbasis, die mindestens eine aufgepfropfte Seitenkette aufgebaut aus Aldehyden und Schwefel-haltigen Säuren und deren Salzen und gegebenenfalls mindestens einer Verbindung der Reihe Ketone, aromatische Alkohole, Harnstoff(-Derivate) und Amino-s-triazine enthalten. Dabei werden als bevorzugte Polyamid-Komponenten natürliche Polyamide, wie Caseine, Gelatine, Kollagene, Knochenleime, Blutalbumine und Sojaproteine bzw. deren Abbauprodukte und synthetische Polyamide, wie Polyasparaginsäuren oder Copolymere aus Asparagin- und Glutaminsäure eingesetzt. Diese Copolymere werden vor allem durch Pfropfpolymerisation bei Temperaturen zwischen - 10 und 250 °C, vorzugsweise in Gegenwart eines Lösemittels, wie z.B. Wasser, oder aber durch thermische Trocknung erhalten, und sie werden insbesondere als Fließmittel oder Wasserretentionsmittel für anorganische Bindemittel und Pigmente eingesetzt, wobei sie vor allem zusammen mit hydraulischen Bindemitteln eine nur gering ausgeprägte abbindeverzögernde Wirkung entfalten.

WO 2004/052960 A1

GEÄNDERTE ANSPRÜCHE

[beim Internationalen Büro am 11 Juni 2004 (11.06.04) eingegangen;
ursprüngliche Ansprüche 1-18 durch geänderte Ansprüche 1-22 ersetzt (4 Seiten)]

1. Wasserlösliche, biologisch abbaubare und Aminoplastbildner-freie
5 Copolymere auf Polyamidbasis, dadurch gekennzeichnet, dass sie
mindestens eine aufgepfropfte Seitenkette aufgebaut aus Aldehyden
und Schwefel-haltigen Säuren oder deren Salzen enthalten.
2. Copolymere nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie die
10 Polyamid-Komponente in Anteilen von 5 bis 80 Gew.-% und bevorzugt
von 10 bis 60 Gew.-%, die Aldehyd-Komponente in Anteilen von 5 bis
90 Gew.-% und bevorzugt von 10 bis 70 Gew.-% und die Schwefel-
haltige Säure-Komponente in Anteilen von 5 bis 60 Gew.-% und
bevorzugt von 15 bis 40 Gew.-% enthalten.
15
3. Copolymere nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch
gekennzeichnet, dass sie als Polyamid-Komponente natürliche
Polyamide, besonders bevorzugt Caseine, Gelatinen, Kollagene,
Knochenleime, Blutalbumine, Sojaproteine und deren durch Oxidation,
20 Hydrolyse oder Depolymerisation entstandene Abbauprodukte,
synthetische Polyamide, besonders bevorzugt Polyasparaginsäuren
oder Copolymere aus Asparagin- und Glutaminsäure und deren durch
Oxidation, Hydrolyse oder Depolymerisation entstandene
Abbauprodukte sowie Mischungen daraus aufweisen.
25
4. Copolymere nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch
gekennzeichnet, dass sie aufgepfropfte Aldehyde auf Basis von
Paraformaldehyd, Paraldehyd und/oder unverzweigter
nichtaromatischer Aldehyde, vorzugsweise mit 1 bis 5 C-Atomen, und
30 besonders bevorzugt Formaldehyd, Acetaldehyd und Glyoxal
enthalten.

5. Copolymere nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass sie aufgepfropfte Schwefel-haltige Säuren (-Salze) auf Basis anorganischer Schwefelsalze, vorzugsweise Sulfite, Hydrogensulfite und/oder Disulfite von (Erd-)Alkalimetallen, von Aluminium, Eisen und/oder Ammonium enthalten.
5
6. Copolymere nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Seitenkette zusätzlich aus mindestens einer Verbindung der Reihe Ketone und aromatische Alkohole aufgebaut ist.
10
7. Copolymere nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass sie die weitere(n) Verbindung(en) in Anteilen von 5 bis 85 Gew.-% und bevorzugt von 10 bis 70 Gew.-% enthalten.
8. Copolymere nach einem der Ansprüche 6 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass sie aufgepfropfte Ketone auf Basis nichtaromatischer Ketone und besonders bevorzugt 2-Propanon, 2-Butanon oder Brenztraubensäure aufweisen.
15
9. Copolymere nach einem der Ansprüche 6 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass sie aufgepfropfte aromatische Alkohole auf Basis von Phenolen, Kresolen, Catecholen oder Resorcinen enthalten.
20
10. Copolymere nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass sie durch Pfropfpolymerisation bei Temperaturen zwischen -10 und 250 °C und insbesondere zwischen 0 und 130 °C, vorzugsweise jeweils in Gegenwart eines Lösemittels und insbesondere eines polaren Lösemittels wie Wasser oder Dimethylsulfoxid, oder durch thermische Behandlung hergestellt wurden.
25
30
11. Verwendung von wasserlöslichen, biologisch abbaubaren Copolymeren auf Polyamidbasis, welche mindestens eine aufgepfropfte Seitenkette

aufgebaut aus Aldehyden und Schwefel-haltigen Säuren oder deren Salzen enthalten, als Fließmittel für anorganische Bindemittel und Pigmente und besonders bevorzugt für hydraulische Bindemittel.

- 5 12. Verwendung nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Copolymere eine Molmasse $\overline{M}_n < 50\,000$ g/mol besitzen.
13. Verwendung von wasserlöslichen, biologisch abbaubaren Copolymeren auf Polyamidbasis, welche mindestens eine aufgepfropfte Seitenkette
10 aufgebaut aus Aldehyden und Schwefel-haltigen Säuren oder deren Salzen enthalten, als Wasserretentionsmittel.
14. Verwendung nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass die Copolymere eine Molmasse $\overline{M}_n > 50\,000$ g/mol besitzen.
- 15 15. Verwendung nach einem der Ansprüche 11 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass die Seitenkette zusätzlich aus mindestens einer Verbindung der Reihe Ketone, aromatische Alkohole und Aminoplastbildner aufgebaut ist.
- 20 16. Verwendung nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass sie die weitere(n) Verbindung(en) in Anteilen von 5 bis 85 Gew.-% und bevorzugt von 10 bis 70 Gew.-% enthalten.
- 25 17. Verwendung nach einem der Ansprüche 15 oder 16, dadurch gekennzeichnet, dass die Copolymere als Aminoplastbildner Dicyandiamid, Harnstoff-Derivate und/oder Amino-s-triazine enthalten.
- 30 18. Verwendung nach einem der Ansprüche 15 oder 16, dadurch gekennzeichnet, dass die Copolymere aufgepfropfte Ketone auf Basis nichtaromatischer Ketone und besonders bevorzugt 2-Propanon, 2-Butanon oder Brenztraubensäure aufweisen.

- 5 19. Verwendung nach einem der Ansprüche 15 oder 16, dadurch gekennzeichnet, dass die Copolymere aufgepfropfte aromatische Alkohole auf Basis von Phenolen, Kresolen, Catecholen oder Resorcinen enthalten.
- 10 20. Verwendung nach einem der Ansprüche 15 bis 19, dadurch gekennzeichnet, dass die Copolymere aufgepfropfte Amino-s-triazine auf Basis von Melamin(-Derivate) und besonders bevorzugt Melamin aufweisen.
- 15 21. Verwendung der Copolymere nach einem der Ansprüche 11 bis 20 in Verbindung mit modifizierten und/oder nicht modifizierten Polysacchariden.
22. Verwendung nach Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet dass als Polysaccharide modifizierte Cellulosen und besonders bevorzugt Hydroxyalkylcellulosen mit Alkyl = C₁₋₄ eingesetzt werden.

20